

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Hirofumi TAKIKAWA, et al.

GAU: 2814

SERIAL NO: 09/989,024

EXAMINER: RAO, SHRINIVAS H

FILED: November 21, 2001

FOR: METHOD FOR MANUFACTURING NANO-TUBE, NANO-TUBE MANUFACTURED THEREBY,
APPARATUS FOR MANUFACTURING NANO-TUBE, METHOD FOR PATTERNING NANO-TUBE,
NANO-TUBE MATERIAL PATTERNED THEREBY, AND ELECTRON EMISSION SOURCE

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number _____, filed _____, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. _____ Date Filed _____

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2000-353659	November 21, 2000

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. _____ filed _____
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number _____
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. _____ filed _____ ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s) _____
☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Joseph A. Scafetta, Jr.

Registration No. 24,913

Joseph A. Scafetta, Jr.
Registration No. 26, 803

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 05/03)

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年11月21日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-353659

出 願 人

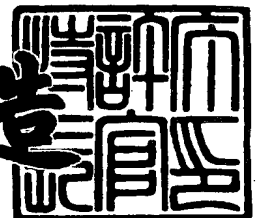
Applicant(s):

滝川 浩史
双葉電子工業株式会社

2001年11月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3097269

【書類名】 特許願

【整理番号】 002553

【提出日】 平成12年11月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3（1-104）

 【氏名】 滝川 浩史

【発明者】

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市曙町字南松原160番地（B-303）

 【氏名】 日比 美彦

【特許出願人】

 【識別番号】 500208531

 【住所又は居所】 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3（1-104）

 【氏名又は名称】 滝川 浩史

【特許出願人】

 【識別番号】 000201814

 【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝629

 【氏名又は名称】 双葉電子工業株式会社

 【代表者】 西室 厚

 【電話番号】 0475-32-6001

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 002646

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ナノチューブの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノチューブ、ナノチューブの製造装置、ナノチューブのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノチューブ基材及びそのパターン化されたナノチューブ基材を用いた電子放出源、ナノチューブ基材のパターン化装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴とするナノチューブの製造方法。

【請求項 2】

第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴とするナノチューブの製造方法。

【請求項 3】

前記基材を冷却部材により保持して、前記基材を冷却部材により冷却しながら、前記所定領域を前記アーク放電にさらして、前記所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法。

【請求項 4】

少なくとも、前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電領

域を被包手段で覆いながら、前記所定領域を前記アーク放電にさらして、前記所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えることを特徴とする請求項1又は2記載のナノチューブの製造方法。

【請求項5】

前記黒鉛は、純黒鉛又はBを含有している黒鉛であることを特徴とする請求項1又は2記載のナノチューブの製造方法。

【請求項6】

前記黒鉛は、触媒金属を含有している黒鉛、触媒金属が表面に形成されている黒鉛、B及び触媒金属を含有している黒鉛、Bが表面に形成されている黒鉛、若しくはB及び触媒金属が表面に形成されている黒鉛の何れかであることを特徴とする請求項1又は2記載のナノチューブの製造方法。

【請求項7】

前記触媒金属は、Li, B, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt、若しくはこれらの酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、塩化物、或いはそれらの混合物であることを特徴とする請求項6記載のナノチューブの製造方法。

【請求項8】

前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴とする請求項1又は2又は4記載のナノチューブの製造方法。

【請求項9】

前記特定ガスが、Ar, Heなどの希ガス、空気、N₂, CO₂, O₂, H₂若しくはこれらの混合ガスであることを特徴とする請求項8記載のナノチューブの製造方法。

【請求項10】

前記第1電極は、純黒鉛を主成分とすることを特徴とする請求項1又は2記載のナノチューブの製造方法。

【請求項11】

前記アーク放電を直流若しくは直流パルスで運転し、前記第2電極をアーク放

電の陽極とすることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法

【請求項 1 2】

前記アーク放電を交流若しくは交流パルスで運転することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法。

【請求項 1 3】

請求項 1 乃至 1 2 の何れか一項記載の方法を用いて製造されたカーボンナノチューブ。

【請求項 1 4】

第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として基材表面に形成された前記第 1 電極に対向する第 2 電極を所定間隔で保持する保持手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電にさらされた該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴とするナノチューブの製造装置。

【請求項 1 5】

第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として基材表面に形成された前記第 1 電極に対向する第 2 電極を所定間隔で保持する保持手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電にさらされた該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴とするナノチューブの製造装置。

【請求項 1 6】

前記保持手段が、前記基材を冷却するための冷却手段を有することを特徴とする請求項 1 4 又は 1 5 記載のナノチューブの製造装置。

【請求項 17】

少なくとも、前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電領域を覆う被包手段を有することを特徴とする請求項 14 又は 15 記載のナノチューブの製造装置。

【請求項 18】

第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴とするナノチューブのパターン化方法。

【請求項 19】

第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴とするナノチューブのパターン化方法。

【請求項 20】

前記第 2 電極は、任意のパターン状に形成された黒鉛又は任意のパターン状に形成された触媒金属を含有している黒鉛又は任意のパターン状に形成された触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として基材表面に形成されていることを特徴とする請求項 18 又は 19 記載のナノチューブのパターン化方法。

【請求項 21】

更に、前記第 2 電極の表面に任意の開口パターンを持ったマスクを配置する工程を有し、

前記所定領域は、前記マスクの開口部分に対応する前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域であることを特徴とする請求項 1 8 又は 1 9 記載のナノチューブのパターン化方法。

【請求項 2 2】

請求項 1 8 乃至 2 1 の何れか一項記載の方法を用いてパターン化されたナノチューブ基材。

【請求項 2 3】

請求項 2 2 記載のパターン化されたナノチューブ基材を用いることを特徴とする電子放出源。

【請求項 2 4】

第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向させて所定間隔で保持する保持手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電にさらされた該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴とするナノチューブ基材のパターン化装置。

【請求項 2 5】

第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向させて所定間隔で保持する保持手段と、

前記第 2 電極の表面に任意の開口パターンを持ったマスクを配置するマスク手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段と、

前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、前記マスクの開口部分に対応する前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさら

して、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴とするナノチューブ基材のパターン化装置。

【請求項 2 6】

前記保持手段が、前記基材を冷却するための冷却手段を有することを特徴とする請求項 2 4 又は 2 5 記載のナノチューブ基材のパターン化装置。

【請求項 2 7】

少なくとも、前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電領域を覆う被包手段を有することを特徴とする請求項 2 4 又は 2 5 記載のナノチューブ基材のパターン化装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ナノチューブの製造方法及びその方法を用いて製造されたナノチューブ、ナノチューブの製造装置、ナノチューブのパターン化方法及びその方法を用いてパターン化されたナノチューブ基材及びそのパターン化されたナノチューブ基材を用いた電子放出源、ナノチューブ基材のパターン化装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

電界電子放出源は、加熱を必要とした熱電子放出源と比べて、省エネルギーで長寿命である。

現在、電界電子放出源の材料には、シリコン等の半導体、Mo, Wのような金属の他、ナノチューブがある。中でも、ナノチューブは、それ自体が電界を集中させるのに十分なサイズと鋭利さを持ち、化学的に安定で、機械的強度も優れているという特徴を呈するため、電界電子放出源として有望である。

【0 0 0 3】

従来のナノチューブの製造方法には、レーザアブレーション法、不活性ガス中の黒鉛電極間のアーク放電法、炭化水素ガスを用いたCVD法 (Chemical Vapor Deposition) などがある。中でも、アーク放電法で製造したナノチューブは、原子配列の欠陥が少なく、電界電子放出源には好適で

ある。

【 0 0 0 4 】

従来のアーク放電法のプロセスは以下のとおりである。

二つの黒鉛電極を容器内に対向して配置した後、容器を一旦排気し、その後不活性ガスを導入し、アークを発生させる。アークの陽極は激しく蒸発し、すすを発生させ、また陰極表面に堆積する。数分以上アークを持続させ、その後装置を大気解放して、陰極堆積物を取り出す、若しくは陰極堆積物を回収する。

【 0 0 0 5 】

陰極堆積物は、ナノチューブを含むソフトコアとナノチューブを含まないハードシェルとで構成されている。

なお、陽極に触媒金属を含有した黒鉛を用いた場合、すす中にナノチューブが存在する。

ソフトコア若しくはすすからナノチューブを取り出し、そのナノチューブを基板に坦持して電子放出源とする。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

従来のアーク放電法におけるナノチューブ製造及び電子放出源製造の課題点は以下のとおりである。

【 0 0 0 7 】

真空容器、真空排気装置、不活性ガス導入装置が必要であり、装置コストが比較的高い。

排気、大気解放を繰り返さなければならず、工程が長い。

プロセス終了後、陰極堆積物の回収若しくはすすの回収、及び装置の清掃をしなければならないため、連続大量生産には不向きである。

また、この方法で生成したナノチューブを用いた電子放出素子を作成するためには、ソフトコアとハードシェルとの分離、すすからの単離、精製、基板への坦持など更に多くの工程が必要であるという問題もある。

【 0 0 0 8 】

本発明は、プロセス容器等を必ずしも必要とせず、溶接用アークトーチ若しく

は類似した構造を持つ装置を用いたアーク放電によって、黒鉛を主成分とした被アーク材の表面を瞬時にしてナノチューブに変形させ、電子放出源を作成するための方法を提供し、その製造装置を提供するものである。

更に、被アーク材表面の一部若しくは部分的にナノチューブに変形させ、パターンニングされた電子放出源を製造する方法を提供し、その製造装置を提供するものである。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決するための手段】

請求項 1 に記載されたナノチューブの製造方法は、第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴としている。

【 0 0 1 0 】

請求項 2 に記載されたナノチューブの製造方法は、第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴としている。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法において、

前記基材を冷却部材により保持して、前記基材を冷却部材により冷却しながら、前記所定領域を前記アーク放電にさらして、前記所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えることを特徴としている。

【 0 0 1 2 】

請求項 4 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノ

チューブの製造方法において、

少なくとも、前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電領域を被包手段で覆いながら、前記所定領域を前記アーク放電にさらして、前記所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えることを特徴としている。

【 0 0 1 3 】

請求項 5 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法において、

前記黒鉛は、純黒鉛又は B を含有している黒鉛であることを特徴としている。

【 0 0 1 4 】

請求項 6 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法において、

前記黒鉛は、触媒金属を含有している黒鉛、触媒金属が表面に形成されている黒鉛、B 及び触媒金属を含有している黒鉛、B が表面に形成されている黒鉛、若しくは B 及び触媒金属が表面に形成されている黒鉛の何れかであることを特徴とする。

【 0 0 1 5 】

請求項 7 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 6 記載のナノチューブの製造方法において、

前記触媒金属は、Li, B, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt、若しくはこれらの酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、塩化物、或いはそれらの混合物であることを特徴としている。

【 0 0 1 6 】

請求項 8 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 又は 4 記載のナノチューブの製造方法において、

前記アーク放電の発生領域に特定ガスを供給しながら、前記アーク放電を行うことを特徴としている。

【 0 0 1 7 】

請求項 9 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 8 記載のナノチューブの製造方法において、

前記特定ガスが、Ar, He などの希ガス、空気、 N_2 , CO_2 , O_2 , H_2 若しくはこれらの混合ガスであることを特徴としている。

【0018】

請求項 10 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法において、

前記第 1 電極は、純黒鉛を主成分とすることを特徴としている。

【0019】

請求項 11 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法において、

前記アーク放電を直流若しくは直流パルスで運転し、前記第 2 電極をアーク放電の陽極とすることを特徴としている。

【0020】

請求項 12 に記載されたナノチューブの製造方法は、請求項 1 又は 2 記載のナノチューブの製造方法において、

前記アーク放電を交流若しくは交流パルスで運転することを特徴としている。

【0021】

請求項 13 に記載されたナノチューブは、請求項 1 乃至 12 の何れか一項記載の方法を用いて製造されたことを特徴としている。

【0022】

請求項 14 に記載されたナノチューブの製造装置は、第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として基材表面に形成された前記第 1 電極に対向する第 2 電極を所定間隔で保持する保持手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電にさらされた該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴としている。

【0023】

請求項 1 5 に記載されたナノチューブの製造装置は、第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として基材表面に形成された前記第 1 電極に対向する第 2 電極を所定間隔で保持する保持手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域にアーク放電を発生させて、該アーク放電にさらされた該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴としている。

【 0 0 2 4 】

請求項 1 6 に記載されたナノチューブの製造装置は、請求項 1 4 又は 1 5 記載のナノチューブの製造装置において、

前記保持手段が、前記基材を冷却するための冷却手段を有することを特徴としている。

【 0 0 2 5 】

請求項 1 7 に記載されたナノチューブの製造装置は、請求項 1 4 又は 1 5 記載のナノチューブの製造装置において、

少なくとも、前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電領域を覆う被包手段を有することを特徴としている。

【 0 0 2 6 】

請求項 1 8 に記載されたナノチューブのパターン化方法は、第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる工程と、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴としている。

【 0 0 2 7 】

請求項 1 9 に記載されたナノチューブのパターン化方法は、第 1 電極と、黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向配置する工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させる

工程と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変える工程を備えたことを特徴としている。

【 0 0 2 8 】

請求項 2 0 に記載されたナノチューブのパターン化方法は、請求項 1 8 又は 1 9 記載のナノチューブのパターン化方法において、

前記第 2 電極は、任意のパターン状に形成された黒鉛又は任意のパターン状に形成された触媒金属を含有している黒鉛又は任意のパターン状に形成された触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として基材表面に形成されていることを特徴としている。

【 0 0 2 9 】

請求項 2 1 に記載されたナノチューブのパターン化方法は、請求項 1 8 又は 1 9 記載のナノチューブのパターン化方法において、

更に、前記第 2 電極の表面に任意の開口パターンを持ったマスクを配置する工程を有し、前記所定領域は、前記マスクの開口部分に対応する前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域であることを特徴としている。

【 0 0 3 0 】

請求項 2 2 に記載されたナノチューブ基材は、請求項 1 8 乃至 2 1 の何れか一項記載の方法を用いてパターン化されたことを特徴としている。

【 0 0 3 1 】

請求項 2 3 に記載された電子放出源は、請求項 2 2 記載のパターン化されたナノチューブ基材を用いることを特徴としている。

【 0 0 3 2 】

請求項 2 4 に記載されたナノチューブ基材のパターン化装置は、第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向させて所定間隔で保持する保持手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加して、前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域

にアーク放電を発生させて、該アーク放電にさらされた該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴としている。

【 0 0 3 3 】

請求項 2 5 に記載されたナノチューブ基材のパターン化装置は、第 1 電極と、黒鉛又は触媒金属を含有している黒鉛又は触媒金属が表面に形成されている黒鉛を主成分として少なくとも基材表面に形成された第 2 電極を対向させて所定間隔で保持する保持手段と、前記第 2 電極の表面に任意の開口パターンを持ったマスクを配置するマスク手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させる移動手段と、前記第 1 電極と前記第 2 電極を相対移動させながら、前記第 1 電極と前記第 2 電極との間に電圧を印加してアーク放電を発生させて、前記マスクの開口部分に対応する前記基材表面に形成された第 2 電極の所定領域を前記アーク放電にさらして、該所定領域の前記黒鉛をナノチューブに変えるための電源を備えたことを特徴としている。

【 0 0 3 4 】

請求項 2 6 に記載されたナノチューブ基材のパターン化装置は、請求項 2 4 又は 2 5 記載のナノチューブ基材のパターン化装置において、

前記保持手段が、前記基材を冷却するための冷却手段を有することを特徴としている。

【 0 0 3 5 】

請求項 2 7 に記載されたナノチューブ基材のパターン化装置は、請求項 2 4 又は 2 5 記載のナノチューブ基材のパターン化装置において、

少なくとも、前記第 1 電極と前記第 2 電極と両電極間で発生したアーク放電領域を覆う被包手段を有することを特徴としている。

【 0 0 3 6 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、本発明は図示の構成に限定されるわけではなく、様々な設計変更が可能であることは勿論である。

【 0 0 3 7 】

また、本発明では、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、カーボンナノ粒子、CNナノチューブ、CN（ナノ）ファイバ、CNナノ粒子、BCNナノチューブ、BCN（ナノ）ファイバ、BCNナノ粒子、若しくはこれらの混合物などをまとめて、ナノチューブと呼ぶことにする。

【0038】

図1は、本発明の一実施形態であるナノチューブパターン化法、ナノチューブ製造法、ナノチューブ基材及び電子放出源製造法に使用する製造（パターン化）装置の概略モデルである。

本実施形態は、大気中において、汎用のTIG溶接（不活性ガスアーク溶接）用アークトーチ及び電源（溶接電源）を用い、被アーク材に対し、アーク放電を短時間発生させるものである。

【0039】

TIG溶接は、通常不活性ガス被包中で非消耗のW（タングステン）電極と母材との間にアーク放電を発生させ、必要な場合には別に充填金属を加えて行う溶接法である。

【0040】

図1に示すように、本発明の装置は、第1電極とするトーチ電極10を有する溶接用のアークトーチ1と、前記アークトーチ1に対向して配置された第2電極とする被アーク材2と、前記被アーク材2を保持した水冷ベンチ3と、前記アークトーチ1と前記被アーク材2との間に電圧を印加（例えば、接触点弧，高電圧印加，高周波印加等があげられる）してアーク4を発生させる溶接用の電源5と、前記アークトーチ1に所定のガスを供給するガス供給源であるガスボンベ6と、前記ガスボンベ6からの所定ガスの流量を調整するガス調整器及び流量計7から構成される。また、8はアークトーチ1の先端部を示す。

【0041】

図2は、図1に示したナノチューブの製造（パターン化）装置におけるアークトーチ1の先端部8の拡大断面図である。

図2に示すように、アークトーチ1の先端部8は、アークトーチ1のノズル9と、タングステン等からなる第1電極とするトーチ電極10と、前記トーチ電極

10を保持する電極ホルダ11と、前記ノズル9と前記電極ホルダ11の間の空間であって、前記アークトーチ1と前記被アーク材2との間で発生したアーク4に供給される被包ガス12の流路から構成される。

【0042】

汎用のTIG溶接用電源5は、アークトーチ1にガス12を流す仕組みになっており、通常、アルゴン(Ar)ガスを供給する。ナノチューブの製造においては、使用するガスの種類は特に限定されず、アルゴン(Ar)、ヘリウム(He)などの希ガス、空気、窒素(N₂)、二酸化炭素(CO₂)、酸素(O₂)、水素(H₂)ガス、若しくはこれらの混合ガスなどを流して差し支えない。また、何も流さなくても良い。

【0043】

従って、基本的に容器は必要ないが、作業場所の清浄を保つため、不活性ガス中で行いたい場合、あるいは風などに起因される対流の影響を防ぎたい場合などには、被包手段である簡単な容器内(真空容器や加圧容器でも良い。また、密閉型の容器でも開放型の容器でも良い。)に入れても良い。容器(外囲器)内の圧力は特に限定されないが、操作性の面からは大気圧前後が良い。

【0044】

通常のTIG溶接では、トーチ電極10にトリウム入りW電極あるいはセリウム入りW電極が利用される。ナノチューブの製造においては、それらの電極を利用しても良いが、Wの溶融微粒子が被アーク材2にドロップレットとして付着するのをさけるため、純黒鉛をトーチ電極10に用いた方がよい。トーチ電極10の径は特に限定されないが、汎用のトーチを利用するには、1～7mm程度が良い。

【0045】

更に、汎用のTIG溶接トーチのように、金属製電極ホルダ11は水冷されることが望ましい。大面積のナノチューブの合成或いは連続的大量生産のため、アーク4を連続的(或いは間欠的に長時間)発生させた場合、第1電極であるトーチ電極10および電極ホルダ11が加熱され過ぎてしまう。

その結果、トーチ電極10の消耗が激しくなり、また、電極ホルダ11自体が

破損する可能性が生じる。電極ホルダ11が冷却されれば、電極ホルダ11自体が加熱によって破損することは無くなり、更に、トーチ電極10も電極ホルダ11で冷却されるため、電極の消耗が最小限になる。

【0046】

ナノチューブ化加工をされるべき黒鉛を主成分とする被アーク材2は、トーチ電極10の対向電極である。被アーク材2のサイズは限定されないが、厚さは0.1～5mmが適当である。被アーク材2を冷却するため、水冷された電極台である水冷ベンチ3の上でプロセスする方がよい。被アーク材2はよく乾燥しても良いが、水分を含んでいても差し支えない。

【0047】

アーク4の放電期間は、3秒程度若しくはそれ以下で十分である。それ以上、放電を続けても、ナノチューブは製造できるが、被アーク材料が蒸発し、平坦性が失われるため、電子放出源には不適當となる。また、アーク電流は5A～500Aの広い範囲で利用できるが、被アーク材2を破壊しないためには、30A～150Aが適当である。アーク4をパルス電流で運転する場合、その周波数は限定されないが、汎用電源の実情から見て、1Hz～500Hzが適当である。

【0048】

アーク4を直流若しくは直流パルスで運転する場合、純黒鉛の表面にナノチューブを製造する条件は極めて狭い。しかし、被アーク材2として、触媒金属等を含む材料を含有した黒鉛を用いると、大量のナノチューブがその表面に製造できる。該触媒金属等には、Li, B, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, In, Sn, Sb, La, Hf, Ta, W, Os, Pt, 若しくはこれらの混合物が利用できる。

【0049】

黒鉛に含有させるには、これらの金属自体若しくは酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、塩化物などが利用できる。また、触媒金属等を黒鉛に含有させる代わりに、それらの触媒金属等、若しくは酸化物、窒化物、炭化物、硫化物、塩化物を、黒鉛の表面に散布、塗布、メッキ、コート（蒸着）若しくは注入しても良い。

つまり、被アーク材は、黒鉛と触媒金属とが同時にアーク4によって加熱されるような構造をしていれば良い。

【0050】

アーク4を交流若しくは交流パルスで運転する場合、純黒鉛を用いても大量のナノチューブがその表面に製造できる。また、前記触媒入り黒鉛電極や触媒で表面を覆った黒鉛電極を用いても大量のナノチューブが製造できる。どちらかという、純黒鉛の方が単位平面当たりのナノチューブの密度が高い。

【0051】

図3及び図4は、所望の一箇所若しくは複数箇所の表面だけを一度にナノチューブに変形させる方法の一例を示している。ナノチューブに変形させたい表面のパターンを呈したマスク13を介して、被アーク材2とトーチ電極10との間でアーク4を放電させる方法である。

【0052】

図3は、被アーク材2とトーチ電極10との間でアーク4を放電させた状態を示す。図4は、図3の方法により成長したナノチューブを示している。図4中、14はナノチューブの成長箇所を示している。

なお、図3及び図4において、図1及び図2と同じ構成要素については、同一番号を付して説明を省略する。

【0053】

被アーク材2において、アーク4が接触した表面にのみナノチューブが形成される。マスク13は、高融点金属、セラミックス、黒鉛などアークの高温および熱衝撃に耐えるものであれば良い。また、マスク13は被アーク材2の上に直接載せても良いし、スペーサを介してわずかに浮かせても良い。

【0054】

交流アーク若しくは交流パルスアークの場合、被アーク材2として純黒鉛、金属触媒等を含む材料を含有させた黒鉛、又は、金属触媒等を含む材料を散布、塗布、メッキ又はコートした黒鉛を用いることができる。一方、直流アーク若しくは直流パルスアークの場合、純黒鉛は利用できないが、金属触媒等を含む材料を含有させた黒鉛、又は、金属触媒等を含む材料を散布、塗布、メッキ又はコート

した黒鉛を用いることができる。

【0055】

図5乃至図7は、所望の一箇所若しくは複数箇所の表面だけを一度にナノチューブに変形させる方法の別例を示している。この方法は、ナノチューブに変形させたい黒鉛表面の箇所に、金属触媒15等を含む材料を散布、塗布、メッキ又はコートした被アーク材を利用する方法である。

【0056】

図5は、被アーク材2とトーチ電極10との間でアーク4を放電させた状態を示す。図6は、図5の方法により成長したナノチューブを示している。図6中、14はナノチューブの成長箇所を示している。図7は、図6の点線部分の拡大図である。

なお、図5乃至図7において、図1及び図2と同じ構成要素については、同一番号を付して説明を省略する。

【0057】

図7に示すように、触媒金属15は、アーク放電4を利用した加工によって、被アーク材2の表面からは、ほぼ消失する。

更に詳細に述べると、実際には被アーク材2の表面がわずかにくぼみ、このくぼんだ部分にナノチューブが形成される。

【0058】

直流アーク若しくは直流パルスアークを用いれば、金属触媒15等で覆われた表面にはナノチューブが形成されるが、金属触媒15等で覆われていない表面にはナノチューブがほとんど形成されない。この方法の場合、交流アーク若しくは交流パルスアークを用いることは好ましくない。なぜなら、金属触媒15等で覆われていない箇所にもナノチューブが形成されるためである。

なお、この方法では図3で示した方法と異なり、アーク放電加工時にマスク13を利用しないため、より簡便である。

【0059】

本発明による製造方法によれば、被アーク材2を順次取り替えることにより、連続生産が可能である。或いはまた、被アーク材2を並べておき、アークトーチ

1を移動させることでも、連続生産が可能である。

【0060】

即ち、アークトーチ1を固定しておいて被アーク材2を移動させてもよいし、被アーク材2を固定しておいてアークトーチ1を移動させてもよい。更に、アークトーチ1及び被アーク材2の双方を移動させることも可能である。

【0061】

また、アークトーチ1と被アーク材2との相対移動については、手動（人間の手）で行ってもよいし、アークトーチ1を3方向（即ち、被アーク材2に平行な面（X方向及びY方向）及びその面に垂直な方向（Z方向））に移動させる移動手段を有する装置を使用して自動で行っても良い。

特に、NC装置（数値制御装置）等を使用すれば、ナノチューブに変形させたい領域のみをアーク4にさらしたり、触媒金属15のパターン部分のみをアーク4にさらすことも可能である。

【0062】

以上の製造方法において、アークトーチ1に流す気体として空気や窒素を利用すると、Nを含んだカーボンナノチューブ、いわゆるCNナノチューブが形成できる。また、被アーク電極として、Bを含む材料を含有した黒鉛若しくは金属触媒等入り黒鉛、若しくはBを含む材料を散布、塗布、メッキ又はコートした黒鉛、若しくはBを含む材料及び触媒金属を含む材料を散布、塗布、メッキ又はコートした黒鉛を用いると、BCNのネットワークを含んだナノチューブ、いわゆるBCNナノチューブが形成できる。

【0063】

また、以上の方法によって製造したナノチューブを含む電子放出源において、電子放出を阻害するナノ粒子を、酸化除去すると電子放出源の性能が向上する。

【0064】

本発明の製造方法によって生成したナノチューブの電子放出源としての利用法としては、従来の二極管方式若しくは三極管方式が利用できる。更には、特定の箇所に生成したナノチューブから電子放出を行うことで、複雑なパターンの表示装置への応用も可能である。

【 0 0 6 5 】

具体的実験結果の一例を以下に示す。

図 8 は、Ni/Y を含有した黒鉛板（Ni 及び Y 含有量：4.2 及び 1.0 wt %、板厚：2 mm）の表面を汎用の溶接用アークトーチ 1（トーチ電極 10：黒鉛）で解放大気中において加工し、その表面を走査型電子顕微鏡で観察した写真である。アーク電流は直流 100 A とした場合の結果である。同図において、大量のナノチューブが表面を覆っていることがわかる。

【 0 0 6 6 】

図 9 は、純黒鉛表面を 100 A の交流アークで加工し、その表面を電子顕微鏡で観測した例である。同図においても、大量のナノチューブが表面に形成されていることがわかる。

【 0 0 6 7 】

上記の実施例では、黒鉛（第 2 電極）を表面に形成した被アーク材 2 として黒鉛板を使用した（即ち、基材が第 2 電極を兼用している）例を示したが、金属板の上にベタパターン又はパターン化した黒鉛層を設けた（即ち、基材と第 2 電極が別体に形成される）ものを使用することも可能である。

【 0 0 6 8 】

また、ガラス基板やセラミック基板等の絶縁板の上にベタパターン又はパターン化した黒鉛層を設けたものを使用することも可能である。

この絶縁板を使用する場合には、更に、絶縁板と黒鉛層の間に、ベタパターン又はパターン化した金属（アルミニウム等のアーク放電時に蒸発しない金属）層を設けてもよい。絶縁板を使用すれば、黒鉛板等を使用するよりも、製造が容易であり、コスト面でも低廉である。

【 0 0 6 9 】

更に、金属層は、例えば、スクリーン印刷法等により厚膜で形成したり、CVD 法やマスク蒸着法等により薄膜で形成することが可能である。この金属層は、電子放出源としてナノチューブを使用する際に、ナノチューブに電位を印加して電子放出を行わせるための配線層として利用できる。

【 0 0 7 0 】

更にまた、触媒金属 1 5 は、ベタパターン又はパターン化したものを使用することが可能である。黒鉛層及び金属層については、ベタパターンでもよいが、触媒金属 1 5 のパターンに準じてパターン化したものを使用することも可能である。この触媒金属 1 5 は、例えば、C V D 法やマスク蒸着法等により薄膜で形成することが可能である。

【 0 0 7 1 】

上記の実施例では、基材（被アーク材 2）上のナノチューブをそのまま利用する例を示したが、基材（被アーク材 2）から分離・精製して、単体のナノチューブとして使用することも勿論可能である。

【 0 0 7 2 】

【発明の効果】

本発明によれば、ナノチューブの極めて容易な製造方法を提供することができる。

また、製造が容易で、かつ、連続大量生産が可能な電子放出源の製造方法を提供することができる。

更にまた、任意の一箇所又は複数箇所に任意のパターン状にナノチューブ群を容易に製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

ナノチューブの製造（パターン化）装置の概略を示す図である。

【図 2】

図 1 のナノチューブの製造（パターン化）装置の部分拡大断面図である。

【図 3】

特定の箇所にナノチューブを形成（パターン化）する方法の一例を示す図である。

【図 4】

図 3 の方法により成長したナノチューブを示す図である。

【図 5】

特定の箇所にナノチューブを形成（パターン化）する方法の他の例を示す図で

ある。

【図 6】

図 5 の方法により成長したナノチューブを示す図である。

【図 7】

図 6 の点線部分の拡大図である。

【図 8】

直流アーク運転で N i / Y 金属を含有した黒鉛表面に加工形成したナノチューブを示す図である。

【図 9】

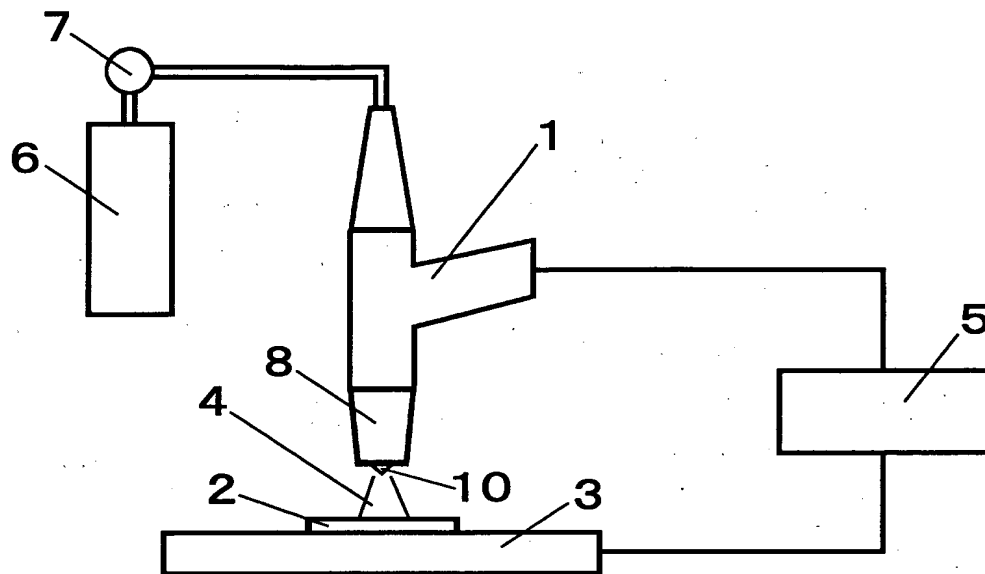
交流アーク運転で純黒鉛表面に加工形成したナノチューブを示す図である。

【符号の説明】

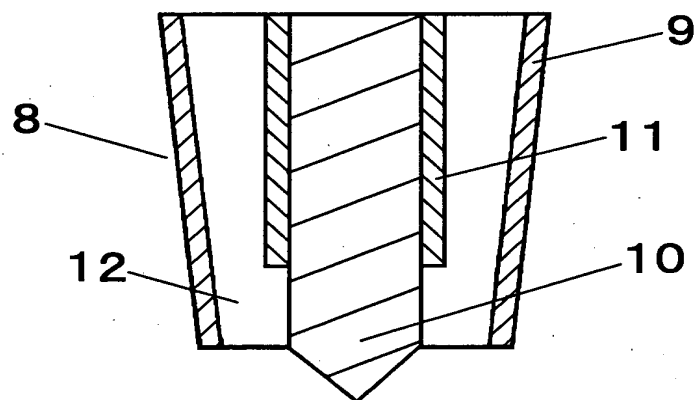
- 1 …アークトーチ、
- 2 …被アーク材、
- 3 …水冷ベンチ、
- 4 …アーク、
- 5 …電源、
- 6 …ガスボンベ、
- 7 …ガス調整器及び流量計、
- 8 …アークトーチの先端部、
- 9 …アークトーチのノズル、
- 1 0 …トーチ電極、
- 1 1 …電極ホルダ、
- 1 2 …被包ガス、
- 1 3 …マスク、
- 1 4 …ナノチューブの成長箇所、
- 1 5 …触媒金属。

【書類名】 図面

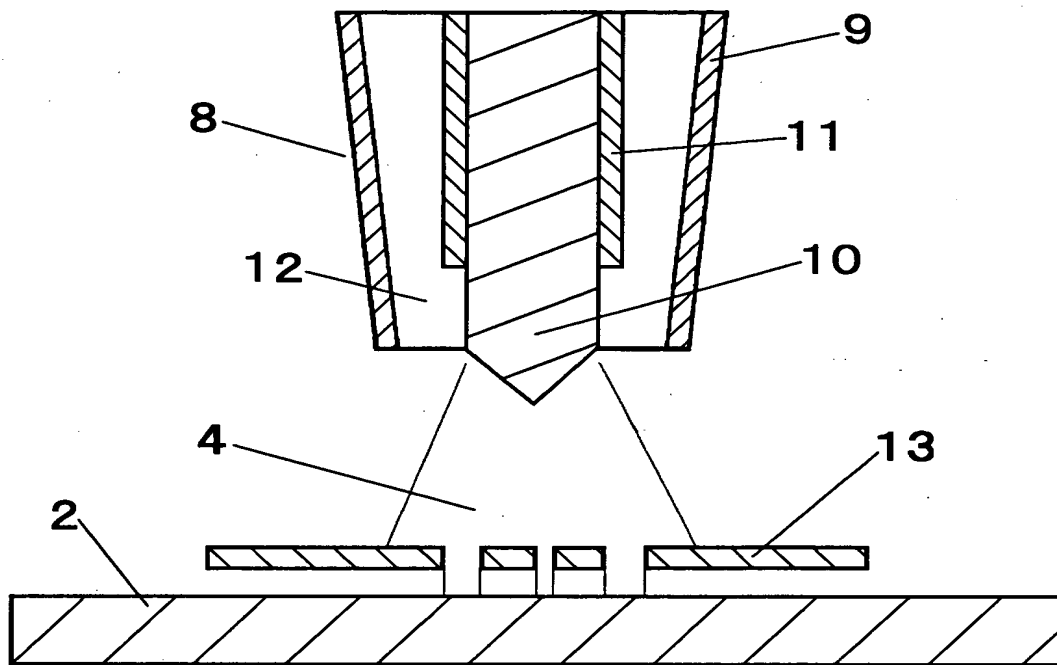
【図 1】



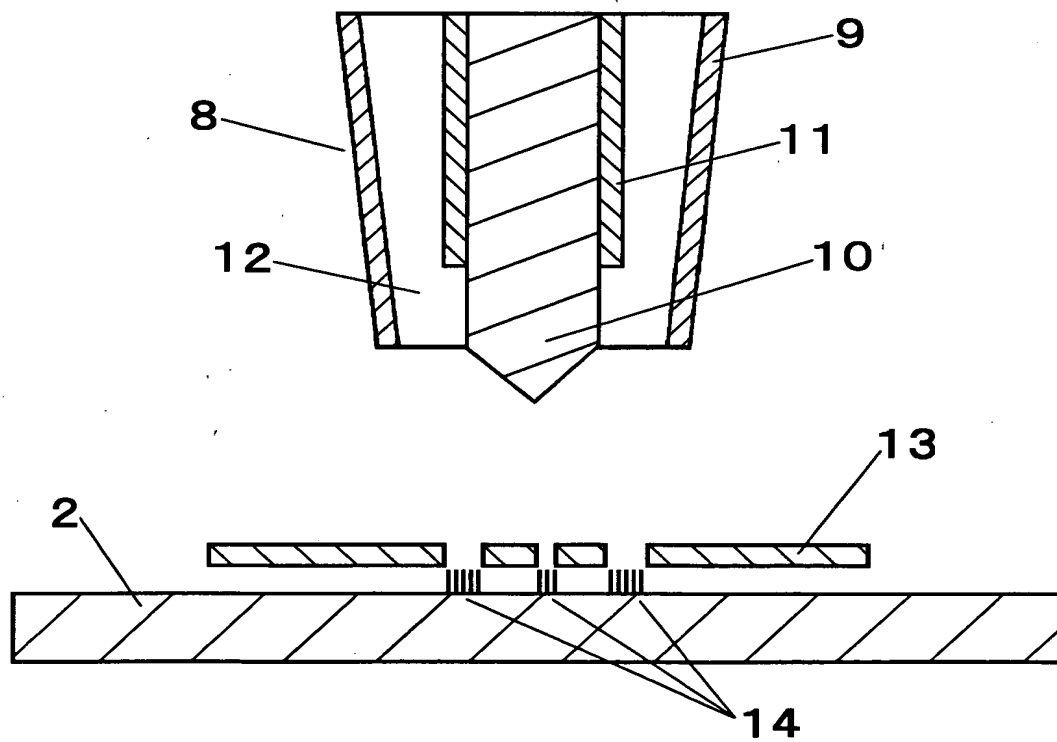
【図 2】



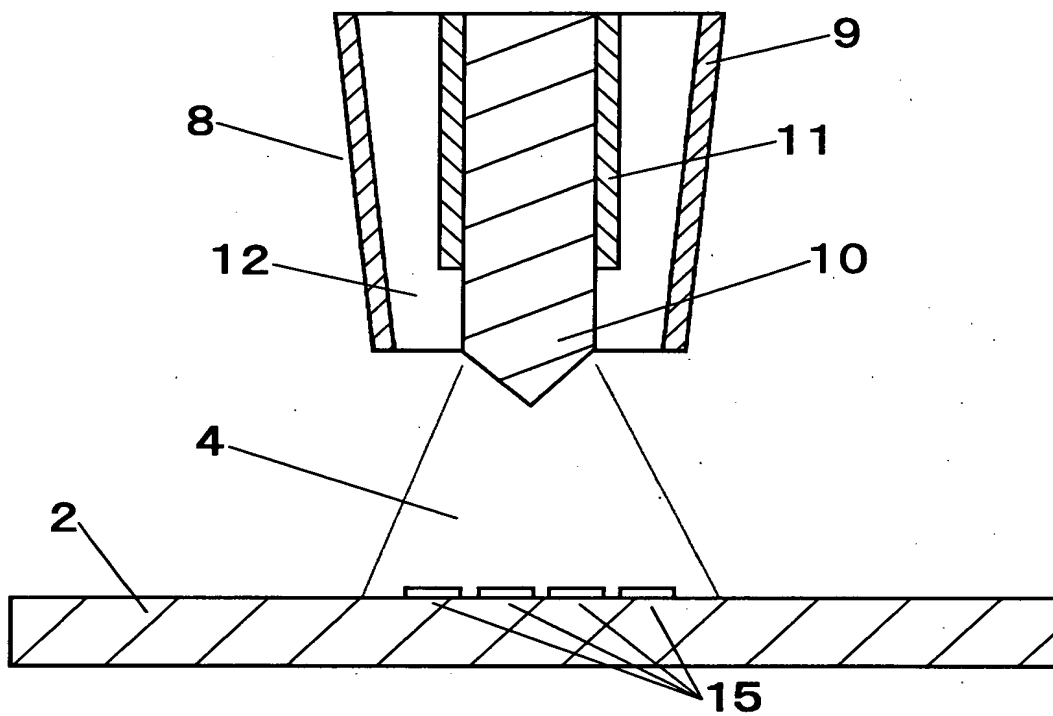
【図 3】



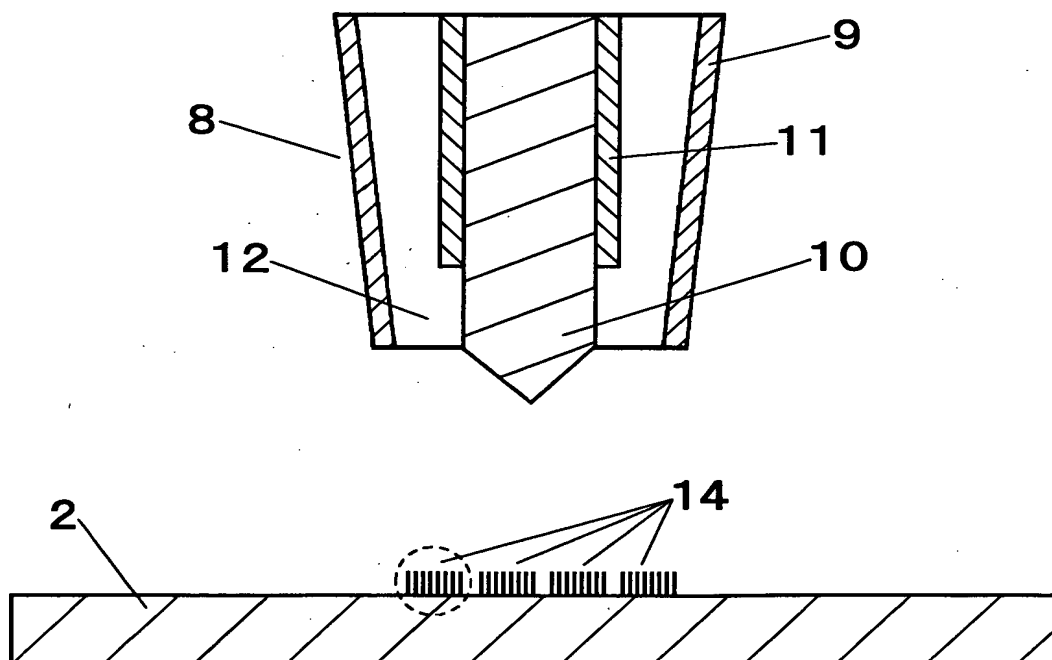
【図 4】



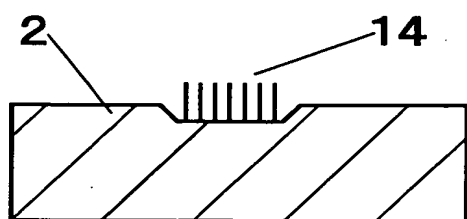
【図5】



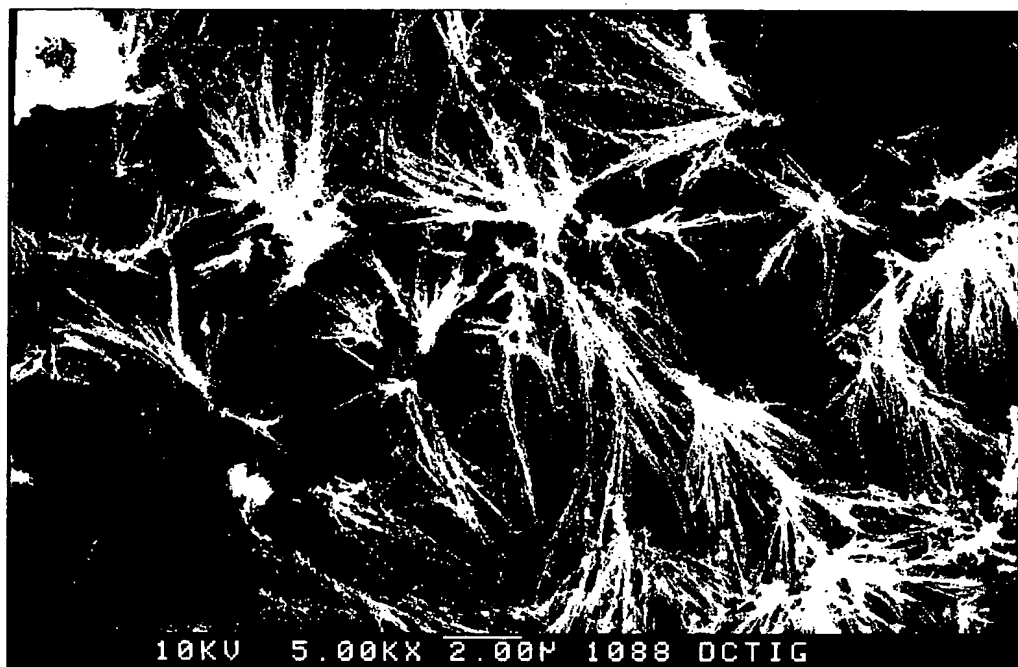
【図6】



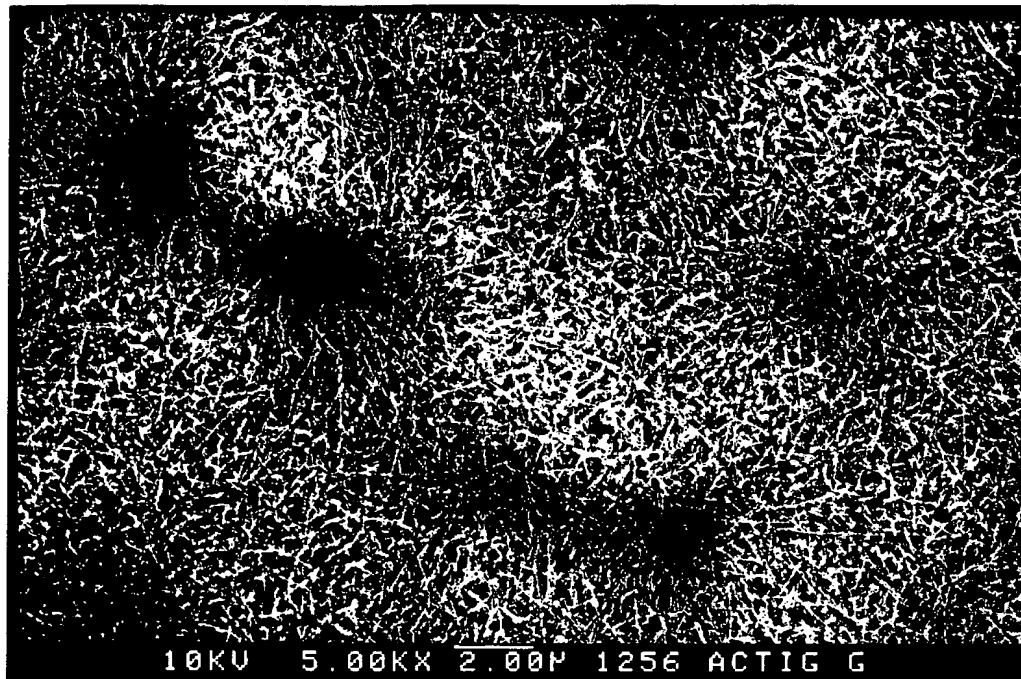
【図 7】



【図 8】



【図9】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 プロセス容器等を必ずしも必要とせず、溶接用アークトーチ若しくは類似した構造を持つ装置を用いたアーク放電によって、黒鉛を主成分とした被アーク材の表面を瞬時にしてナノチューブに変形させ、電子放出源を作成するための方法を提供し、その製造装置を提供する。更に、被アーク材表面の一部若しくは部分的にナノチューブに変形させ、パターンニングされた電子放出源を製造する方法を提供し、その製造装置を提供する。

【解決手段】 第 1 電極であるアークトーチ 1 のトーチ電極 1 0 と、第 2 電極である黒鉛板を用いた被アーク材 2 を対向配置し、両電極間に電位を印加してアーク放電を発生させる。被アーク材 2 上には開口パターンを有するマスク 1 3 が載せられている。マスク 1 3 の開口部にある被アーク材 2 表面の黒鉛のみがアーク 4 にさらされてナノチューブに変化する。

【選択図】 図 3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-353659
受付番号	50001496712
書類名	特許願
担当官	濱谷 よし子 1614
作成日	平成 13 年 2 月 22 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】

500208531

【住所又は居所】

愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原 1 番地の 3 (1-104)

【氏名又は名称】

滝川 浩史

【特許出願人】

申請人

【識別番号】

000201814

【住所又は居所】

千葉県茂原市大芝 629

【氏名又は名称】

双葉電子工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [500208531]

1. 変更年月日 2000年 5月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県豊橋市王ヶ崎町字上原1番地の3 (1-104)

氏 名 滝川 浩史

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000201814]

1. 変更年月日	1990年 8月20日
[変更理由]	新規登録
住 所	千葉県茂原市大芝629
氏 名	双葉電子工業株式会社